

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Laid-Open Publication (A)

(11) Patent Laid-Open Publication No.S60-64437

(43) Date of Laid-Open Publication: April 13, 1985

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>                      ID Code                      Internal Reference No.

H 01 L 21/306

H-8223-5F

Request for Examination: Not requested

Number of Inventions: 1 (Number of pages: 3)

(54) Title of the Invention: Etching Solution for Lead-based Passivation Glass

(21) Patent Application No.S58-172191

(22) Filing Date: September 20, 1983

(72) Inventor: Masaru Shinbo

c/o Tokyo Shibaura Denki K.K. Research Institute

1 Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi

(71) Applicant: Toshiba Corporation

72 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi

(74) Attorney: Kensuke Norichika, Patent Attorney (and one other)

## SPECIFICATION

### 1. Title of the Invention

Etching Solution for Lead-based Passivation Glass

### 2. Claims

An etching solution for lead-based passivation glass, characterized by being a system comprising HF-HCl-acetic acid-water, containing no more than 5 wt% HF, at least 1 wt% HCl, and at least 2 wt% acetic acid.

### 3. Detailed Description of the Invention

## Technological Field to Which the Invention Belongs

The present invention relates to an etching solution for lead-based passivation glass.

## Prior Art and Related Problems

Passivation using glass has been widely employed in the past as a means for covering the pn junction plane in semiconductors. This passivation is effective at increasing reliability and improving performance in semiconductor devices, such as raising their voltage resistance.

Glass materials used for the passivation of semiconductors come in two types: so-called zinc-based glass whose main component is  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and so-called zinc-based glass whose main component is  $\text{PbO-SiO}_2$ . Of these, lead-based glass has the advantage of being very resistant to chemicals, and is practically impermeable by anything but a hydrofluoric acid-based etching solution. This same property, however, becomes a drawback in such situations as the removal of glass adhering where it is not wanted, or the patterning of glass. The reason for this is that nearly all devices such as thyristors and transistors also feature insulating films of silicon oxide, and this  $\text{SiO}_2$  layer also ends up being etched in the etching of the glass. If there were some means for selectively etching just lead glass, it would offer numerous advantages, such as a shorter manufacturing time and broader application.

## Object of the Invention

It is an object of the present invention to provide an etching solution composition which favorably etches lead-based passivation glass, but etches silicon oxide almost not at all.

## Summary of the Invention

The etching solution pertaining to the present invention is a system comprising HF-HCl-acetic acid-water, containing no more than 5 wt% HF, at least 2 wt% HCl, and at least 2 wt% acetic acid.

The most important point in determining the ideal etching solution composition is the ratio of the glass etching rate to the silicon oxide etching rate. The SiO<sub>2</sub> films used in actual devices are only 12 microns thick at most. The glass used in passivation films, however, is usually at least 10  $\mu\text{m}$  thick. Even if the glass is etched, the objective will not be met if less than half of the SiO<sub>2</sub> film remains behind, so the glass etching rate must be at least ten times higher. In addition, no residue or the like must remain on the etched surface, and the absolute value of the etching rate must be as large as possible. The compositional ranges given above were decided upon as a result of investigating the optimal solution composition with these requirements in mind.

## Examples of the Invention

The present invention will now be described in detail by giving examples.

A composition comprising 47 wt% SiO<sub>2</sub>, 2.5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.5 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 42 wt% PbO was chosen as an example of the lead-based glass composition. The surface of this glass was polished, after which part of the surface was covered and protected with wax or the like, and then etched. The step formed between the protected surface and the etched surface was detected by interference microscope or the like, and the etching rate was calculated. Examples of the SiO<sub>2</sub> film include a chemical vapor deposition film containing  $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  phosphorus (PSG film), a chemical vapor deposition film containing no phosphorus (SiO<sub>2</sub>) film, and quartz glass. The etching rate was determined

in the same way as for the glass. Reagent-grade hydrofluoric acid (49% HF), hydrochloric acid (35% HCl), and glacial acetic acid were used as the starting raw materials for the etching solution, and if needed, a suitable amount of pure water was added in the preparation of the etching solution. The solution temperature is usually room temperature.

Fig. 1 is a graph of the relationship between HF concentration and glass etching rate at different hydrochloric acid concentrations (1 wt% (A), 10 wt% (B), and 30 wt% (C)). When the hydrochloric acid concentration was less than 1 wt%, residue remained on the glass surface and the etching rate could not be accurately determined. This means that this composition was unsuitable as an etching solution. As shown in Fig. 1, the etching rate rose linearly along with HF concentration. The etching rate also rose slightly along with HCl concentration. It can be seen, though, that replacing all of the acetic acid with hydrochloric acid is undesirable because insoluble residue is produced. The acetic acid concentration is preferably at least 2 wt%.

Meanwhile, the rate at which  $\text{SiO}_2$  is etched will vary with the film quality and other factors, but the etching rate varies in the order of PSG >  $\text{SiO}_2$  film > quartz glass. In most cases, the etching rate of quartz glass is one order of magnitude lower than that of a PSG film, so the objective will not be achieved merely by focusing on the etching rate ratio between PSG and lead glass. This etching rate ratio was found to vary greatly with the concentration of HF. Fig. 2 is a graph of this etching rate ratio versus HF concentration. It can be seen that when the concentration of HF is over 5%, the etching rate ratio drops below 10 and the objective is not achieved. There is little change in this ratio when the HCl concentration is varied (1 wt% (A), 10 wt% (B), and 30 wt% (C)).

The above results indicate that the concentration of HF must be lowered in order to increase the etching differential between lead glass and PSG. Nevertheless, as seen in Fig. 1, this results in a decrease in the lead glass etching rate itself. If the solution temperature is raised, though, it is possible to raise the etching rate by at least one order of magnitude. Fig. 3 is a graph of the etching rate for lead glass (G) and PSG (P) versus solution temperature for a solution composition comprising 1 wt% HF, 5 wt% HCl, 15 wt% H<sub>2</sub>O, and the balance acetic acid. The etching rate itself can be raised by at least one order of magnitude, without greatly affecting the etching rate ratio, by raising the solution temperature.

The experiment examples so far have involved the above-mentioned combination of concentration hydrochloric acid and glacial acetic acid. Therefore, the amount of water introduced was a constant amount determined by the combination. In view of this, in order to examine the effect of water concentration, the HF and HCl concentrations were kept constant at 1 wt% (approximately 2 wt% concentrated hydrofluoric acid) and 1.75 wt% (approximately 5 wt% concentrated hydrochloric acid), respectively, the balance of glacial acetic acid was suitably replaced with water, and the etching rate was then examined, the results of which are given in Fig. 4. It can be seen that an increase in water content produced substantially no change in the etching rate.

The same experiment as illustrated in Fig. 1 was again conducted, using glass of 40 wt% SiO<sub>2</sub>, 10 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 50 wt% PbO, as another example of the composition of the lead-based passivation glass, whereupon it was found that the etching rate increased approximately 20% at a given HF concentration.

Effect of the Invention

As discussed above, with the etching solution pertaining to the present invention, it is possible to etch lead-based passivation glass at a rate at least one order of magnitude higher than with PSG or another such  $\text{SiO}_2$  film, which makes it easier to remove passivation glass that has adhered in unwanted places, and this improves device performance, shortens the manufacturing process, and allows the glass passivation method to be applied more broadly.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a graph in which the etching rate of lead-based passivation glass is plotted against the hydrofluoric acid concentration in the solution;

Fig. 2 is a graph of the relationship between the hydrofluoric acid concentration and the etching rate ratio of lead-based glass and a PSG film;

Fig. 3 is a graph of the relationship between the solution temperature and the etching rate of lead-based glass and PSG; and

Fig. 4 is a graph of the change in the lead-based glass and PSG etching rates at different ratios of acetic acid and water in the etching solution.

Attorney: Kensuke Norichika, Patent Attorney (and one other)

Fig. 1

Etching rate ( $\mu/\text{min}$ )

Fig. 2

Etching ratio (glass/PSG)

Fig. 3

Etching rate ( $\mu/\text{min}$ )

Fig. 4

Etching rate ( $\mu/\text{min}$ )

Temperature (°C) →

Acetic acid (%)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-64437

⑥ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 21/306

識別記号

庁内整理番号

H-8223-5F

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 鉛系パッシベーションガラスのエッチング液

⑮ 特 願 昭58-172191

⑯ 出 願 昭58(1983)9月20日

⑰ 発 明 者 新 保 優 川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究

所内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1 発明の名称

鉛系パッシベーションガラスのエッチング液

2 特許請求の範囲

HF-HCl-酢酸-水系であって、5wt%以下のHFと、1wt%以上のHClと、2wt%以上の酢酸を含んでいることを特徴とする鉛系パッシベーションガラスのエッチング液。

3 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は鉛系パッシベーションガラスのエッチング液の組成に関する。

〔従来技術とその問題点〕

従来、半導体のP-n接合面を被覆保持する手法として、ガラスを用いたパッシベーションが広く行なわれている。このパッシベーションは耐圧上昇等の半導体素子の性能向上及び信頼性向上に効果がある。

半導体パッシベーション用のガラス材料には、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を主成分とした所謂亜鉛系ガラス

と、 $\text{PbO-SiO}_2$ を主成分とした所謂亜鉛系ガラスの2種が使われている。これらのうち鉛系ガラスは耐薬品性が高いという長所を持っており、弗酸系エッチング液以外には事実上侵されない。しかしながら一方、この事は余分に付着したガラスの除去やガラスのパターンニングなどの場合には短所にもなる。何故なら、サイリスタやトランジスタなど、ほとんどの素子は酸化珪素の絶縁膜も使用されており、ガラスのエッチングの際にはこの $\text{SiO}_2$ 層も侵食されてしまうためである。鉛ガラスだけを選択的にエッチングできる手段があれば、工程短縮や用途の拡大など利点が多い。

〔発明の目的〕

本発明の目的は鉛系パッシベーションガラスをよくエッチングし、酸化珪素をほとんどエッチングしないエッチング液の組成を提供する事である。

〔発明の概要〕

本発明にかかるエッチング液はHF-HCl-酢酸-水系であって、5wt%以下のHFと、2wt%以上のHClと、2wt%以上の酢酸を含むものである。



最適エッチング液組成を決めるに当り、最も重要な点は、ガラスと酸化珪素膜に対するエッチング速度の比である。実際の素子に使われる $\text{SiO}_2$ 膜の厚さは高12ミクロンである。一方パッシベーション膜として使用されるガラスの厚さは通常10 $\mu$ 以上である。ガラスがエッチングされても $\text{SiO}_2$ 膜の大半が残っていたいと目的は達せられないから、少なくとも10倍以上ガラスのエッチング速度が大きい必要がある。この他エッチングされた面に残渣等を残さない事、又、エッチング速度の絶対値ができるだけ大きい事が要求される。このような要請を考慮して最適液組成を検討した結果、上記の組成範囲が決定された。

#### 〔発明の実施例〕

以下本発明を実施例に基づき、詳細に説明する。

鉛系ガラスの組成例として、 $\text{SiO}_2$ 47wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 25wt%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 85wt%,  $\text{PbO}$ 42wt%を選んだ。このガラスの表面を研磨した後表面の一部をワックスなどで被覆して保護した後エッチングし、保護面とエッチング面との段差を干渉顕微鏡などで検出する

ましくない事がわかった。好ましい酢酸濃度は2wt%以上であった。

一方、 $\text{SiO}_2$ に対するエッチング速度は膜質などによって異なり、エッチング速度は、 $\text{PSG} > \text{SiO}_2$ 膜 > 石英ガラスの順に大きくなる。ほとんどの場合、石英ガラスはPSG膜の一桁程度エッチング速度が小さくなるから、PSGと鉛ガラスとのエッチング速度比を問題にするだけで目的は達せられる。さてこのエッチング速度比は、HFの濃度によって大きく変る事がわかった。第2図はこのエッチング速度比をHF濃度に対してプロットしたものである。HFの濃度が5%を越えるとエッチング速度比が10より小さくなり、目的に合わなくなる事がわかる。またHClの濃度が変わって(1wt%...A, 10wt%...B, 30wt%...C)も、この比に大きな変化はない。さて以上の結果から、鉛ガラスとPSGとのエッチング差を大きくするにはHFの濃度を小さくする必要がある事がわかる。しかしながら第1図でわかるように、その結果鉛ガラスのエッチング速度そのものも小さくなる。しかし液温を上昇させればエッ

事により、エッチング速度を求めた。また $\text{SiO}_2$ 膜の例としては $1 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>2</sup>リンを含む化学蒸着膜(PSG膜)、リンを含まない化学蒸着膜( $\text{SiO}_2$ 膜)、石英ガラスなどを用いた。エッチング速度ガラスの場合と同様の方法で求めた。エッチング液の出発原料としては試薬級のフッ酸(49%HF)、塩酸(35%HCl)及び氷酢酸を用い、必要ならば純水を適量添加してエッチング液を調整した。液温は通常室温である。

第1図は液中のHF濃度と鉛ガラスのエッチング速度の関係を異なる塩酸濃度(1wt%...A, 10wt%...B, 30wt%...C)の場合について図示したものである。塩酸(HCl)濃度が1wt%に満たない場合はガラス表面に残渣が残る、正確なエッチング速度が決められなかった。即ちこの組成域はエッチング液としては不適当であった。図に示したように、HF濃度が増すとエッチング速度は直線的に増加する。またHClの濃度が増すとエッチング速度がわずかながら増す。しかしながら酢酸のすべてを塩酸で置き替えた場合にはやはり不溶性の残渣を生じ好

ミング速度を一桁以上上昇させる事が可能である。第3図はHF 1wt%, HCl 5wt%,  $\text{H}_2\text{O}$  5wt%, 残りが酢酸の液組成について、鉛ガラス(A)及びPSG(P)のエッチング速度を液温に対して示してある。液温を上昇させる事により、エッチング速度比をあまり変化させずに速度そのものを一桁以上上昇させる事ができる。

これまでの実施例は前記の濃塩酸及び氷酢酸の組み合わせであった。従って導入される水分は組み合わせで決まる一定値をとる。そこで水分濃度の影響を調べるため、HF 1wt%(濃酢酸約2wt%)、HCl 1.75wt%(濃塩酸約5wt%)と一定にしておき、残分の氷酢酸を適量水で置き替えてエッチング速度を調べた結果を第4図に示した。水分量が増してもエッチング速度は殆んど変らない事がわかる。

鉛系パッシベーションガラスの他の組成例として、 $\text{SiO}_2$ 40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10,  $\text{PbO}$ 50wt%のガラスを用い、第1図に示したと同様な実験を行なった所、同じHF濃度の場合、約20%エッチング速度が大きくなる事がわかった。

## 〔発明の効果〕

以上述べた如く、本発明にかかるエッチング液によれば、鉛系パッシベーションガラスがPSGなどの $\text{SiO}_2$ 膜より一桁以上の速度でエッチングする事が可能であるため、不必要な部分に付着したパッシベーションガラスの除去などが簡便になり、素子の高性能化、工程短縮或いはガラスパッシベーション法の応用の拡大などが達成できる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は鉛系パッシベーションガラスのエッチング速度を液中のフッ酸濃度に対してプロットした図、第2図は鉛系ガラスとPSG膜のエッチング速度比とフッ酸濃度との関係を示す図、第3図は鉛系ガラス及びPSGのエッチング速度と液温との関係を示す図、第4図はエッチング液中の酢酸と水との比が異なる場合の鉛系ガラス及びPSGのエッチング速度の変化を示す図である。

代理人 弁理士 則 近 崋 佑(ほか1名)

